

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

011540730

WPI Acc No: 1997-517211/ 199748

XRAM Acc No: C97-165231

XRPX Acc No: N97-430336

Toner resin composition for electrophotographic copier - comprises polyvinyl group monomer that consists of acid radical and glycidyl group, which is block copolymerised with any one polyvinyl group monomer

Patent Assignee: SEKISUI CHEM IND CO LTD (SEKI )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 9244295	A	19970919	JP 9647237	A	19960305	199748 B

Priority Applications (No Type Date): JP 9647237 A 19960305

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 9244295	A	8		G03G-009/087	

Abstract (Basic): JP 9244295 A

The composition includes a resin A and a resin B. Resin A consists of a vinyl group copolymer that includes the macromolecular polymer component whose acid value is larger than that of the low molecular polymer component. The lower mol.wt. polymer component has molecular weight distribution in the range of 3 multiply 103-5 multiply 104. The macromolecular polymer component is provided in the range of 3 multiply 105-5 multiply 106.

Resin B consists of a copolymer of vinyl group monomer which has a glycidyl group and other vinyl group monomers. The vinyl group monomer that has an acid radical is copolymerised with resin A. Block copolymerisation of the vinyl group monomer that has an acid radical and glycidyl group is carried out with any one vinyl group monomer.

ADVANTAGE - Fixed temperature ranges are increased.



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-244295

(43)公開日 平成9年(1997)9月19日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

G 0 3 G 9/087

識別記号

庁内整理番号

F I

G 0 3 G 9/08

技術表示箇所

3 2 5

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全8頁)

(21)出願番号

特願平8-47237

(22)出願日

平成8年(1996)3月5日

(71)出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72)発明者 奥戸 正純

滋賀県甲賀郡水口町泉1259 積水化学工業  
株式会社内

(72)発明者 竹原 寛明

大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学  
工業株式会社内

(54)【発明の名称】 トナー用樹脂組成物及びトナー

(57)【要約】

【課題】 定着温度範囲が広く、耐オフセット性、耐ブロッキング性に優れた加熱ローラー定着用トナーを得るためにトナー用樹脂組成物及びこれを用いたトナーを提供すること。

【解決手段】 分子量分布における極大値が $3 \times 10^3$ ～ $5 \times 10^4$ の範囲にある低分子量重合体成分と、分子量分布における極大値が $3 \times 10^5$ ～ $5 \times 10^6$ の範囲にある高分子量重合体成分とを含み、該高分子量重合体成分の酸価が $10 \text{ KOH mg/g}$ 以上であり、且つ、高分子量重合体成分の酸価が低分子量重合体成分の酸価よりも大きいビニル系共重合体からなる樹脂(A)と、グリシジル基又は $\beta$ -メチルグリシジル基を有するビニル系単量体と該ビニル系単量体以外のビニル系単量体との共重合体からなる樹脂(B)とを主要樹脂成分とし、上記樹脂(A)には酸基を有するビニル系単量体が共重合しており、該酸基を有するビニル系単量体及び上記グリシジル基又は $\beta$ -メチルグリシジル基を有するビニル系単量体のうちの少なくとも一方が樹脂中でブロック共重合している。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子量分布における極大値が $3 \times 10^3$ ～ $5 \times 10^4$ の範囲にある低分子量重合体成分と、分子量分布における極大値が $3 \times 10^5$ ～ $5 \times 10^6$ の範囲にある高分子量重合体成分とを含み、該高分子量重合体成分の酸価が $10 \text{ KOH mg/g}$ 以上であり、且つ、高分子量重合体成分の酸価が低分子量重合体成分の酸価よりも大きいビニル系共重合体からなる樹脂(A)と、グリシジル基又は $\beta$ -メチルグリシジル基を有するビニル系单量体と該ビニル系单量体以外のビニル系单量体との共重合体からなる樹脂(B)とを主要樹脂成分とし、上記樹脂(A)には酸基を有するビニル系单量体が共重合しており、該酸基を有するビニル系单量体及び上記グリシジル基又は $\beta$ -メチルグリシジル基を有するビニル系单量体のうちの少なくとも一方が樹脂中でブロック共重合していることを特徴とするトナー用樹脂組成物。

【請求項2】 請求項1記載のトナー用樹脂組成物を主成分として含有していることを特徴とするトナー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真等に使用されるトナー用樹脂組成物に関するものであり、詳しくは、静電荷像を現像する方式の内のいわゆる乾式現像方式に使用されるトナー用樹脂組成物及びそれを用いたトナーに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】電子写真等において、静電荷像を現像する方式として乾式現像方式が多用されている。この乾式現像方式では、樹脂にカーボンブラック等の着色剤を分散させたトナーと呼ばれる摩擦帶電性の微粉末現像剤が用いられる。

【0003】通常、摩擦によって帶電したトナーは、電気的引力により感光体上の静電潜像に付着してトナー像が形成され、次いでこのトナー像が用紙上に転写され、トナーに対して離型性を有する加熱ローラーで定着される。

【0004】この様なトナーには、耐オフセット性(加熱ローラーにトナーが付着しないこと)、定着性(トナーが用紙に強固に付着すること)、耐ブロッキング性(トナー粒子が凝集しないこと)等の諸性能が要求される。特に、広い定着温度範囲を持ち、耐オフセット性に優れたトナーが要求される。

【0005】この要求に応じるものとして、特開平3-118552号公報には、カルボキシル基を含有するスチレン-アクリル系共重合体に多価金属化合物を反応させた樹脂にグリシジル基又は $\beta$ -メチルグリシジル基を含有する樹脂を混合し、加熱時に架橋反応を起こさせて良好な耐ブロッキング性、耐オフセット性、定着特性を得ることが提案されているが、加熱時に架橋反応するのは低分子量部分とグリシジル基含有樹脂であり、広い定

着温度範囲を得ることはできるものの、十分な耐オフセット性が得られない場合や定着性を悪くする場合があった。

【0006】また、特開平7-191496号公報には、高分子量部分にカルボン酸成分を含有させることが提案されているが、帶電特性は良くなるものの、より広い定着温度範囲、更には良好な耐オフセット性を得ることは困難であった。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述した先行技術の種々の欠点を解消し、定着温度範囲が広く、耐オフセット性、耐ブロッキング性に優れた加熱ローラー定着用トナーを得るためのトナー用樹脂組成物及びこれを用いたトナーを提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、上述した課題を達成するためになされたものであり、請求項1記載の発明は、分子量分布における極大値が $3 \times 10^3$ ～ $5 \times 10^4$ の範囲にある低分子量重合体成分と、分子量分布における極大値が $3 \times 10^5$ ～ $5 \times 10^6$ の範囲にある高分子量重合体成分とを含み、上記高分子量重合体成分の酸価が $10 \text{ KOH mg/g}$ 以上であり、且つ、高分子量重合体成分の酸価が低分子量重合体成分の酸価よりも大きいビニル系共重合体からなる樹脂(A)と、グリシジル基又は $\beta$ -メチルグリシジル基を有するビニル系单量体と該ビニル系单量体以外のビニル系单量体との共重合体からなる樹脂(B)とを主要樹脂成分とし、上記樹脂(A)には酸基を有するビニル系单量体が共重合しており、該酸基を有するビニル系单量体及び上記グリシジル基又は $\beta$ -メチルグリシジル基を有するビニル系单量体のうちの少なくとも一方が樹脂中でブロック共重合していることを特徴とするトナー用樹脂組成物である。

【0009】また、請求項2記載の発明は、上記請求項1記載の発明のトナー用樹脂組成物を主成分として含有していることを特徴とするトナーである。

【0010】以下、本発明を詳細に説明する。本発明において樹脂(A)に用いられるビニル系共重合体としては、例えば、スチレン系单量体、(メタ)アクリル酸エステル系单量体、等を構成単位とすることが好ましい。

【0011】上記スチレン系单量体としては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $m$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $p$ -エチルスチレン、 $2,4$ -ジメチルスチレン、 $p$ - $n$ -ブチルスチレン、 $p$ -ter-ブチルスチレン、 $p$ - $n$ -ヘキシルスチレン、 $p$ - $n$ -オクチルスチレン、 $p$ - $n$ -ノニルスチレン、 $p$ - $n$ -デシルスチレン、 $p$ - $n$ -ドデシルスチレン、 $p$ -メトキシスチレン、 $p$ -フェニルスチレン、 $p$ -クロロスチレン、 $3,4$ -ジクロロスチレン、等が挙げられ、中でもスチレンが最も好ましい。

【0012】上記(メタ)アクリル酸エステル系单量体

としては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸ステアリル等のアクリル酸又はメタクリル酸のアルキルエステルの他、アクリル酸2-クロルエチル、アクリル酸フェニル、 $\alpha$ -クロルアクリル酸メチル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸グリシル、ビスグリシルメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、メタクリロキシエチルホスフェート、等を挙げることができ、中でもメタクリル酸メチル、アクリル酸n-ブチル、メタクリル酸n-ブチル及びアクリル酸2-エチルヘキシル等が好ましく用いられる。

【0013】本発明におけるビニル系共重合体は、ゲルバーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定された分子量分布において、低分子量重合体成分の分子量分布の極大値が $3 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4$ の範囲にあり、高分子量重合体成分の分子量分布の極大値が $3 \times 10^5 \sim 5 \times 10^6$ の範囲にあることが必要とされる。

【0014】上記低分子量重合体成分の分子量分布の極大値が、上記範囲より小さいとトナーの耐ブロッキング性が低下することがあり、上記範囲より大きいとトナーの定着性が低下することがある。

【0015】また、上記高分子量重合体成分の分子量分布の極大値が、上記範囲より小さいとトナーの耐オフセット性が低下するおそれがあり、上記範囲より大きいとトナーの定着性が低下することがある。

【0016】低分子量重合体成分と高分子量重合体成分とを含む上記ビニル系共重合体では、高分子量重合体成分の含有量がビニル系共重合体中10重量%よりも少ない場合には、耐オフセット性の低下を生じる場合がある。従って、好ましくは、ビニル系共重合体中の高分子量重合体成分の含有量は、10重量%以上とされ、より好ましくは20重量%以上とされる。

【0017】更に、上記ビニル系共重合体中の高分子量重合体成分の含有量が50重量%より高い場合には、十分な定着性を得ることができないことがあるため、好ましくは、高分子量重合体成分の含有量は50重量%以下とされる。

【0018】また、上記ビニル系共重合体は、トナーの耐ブロッキング性を高めるためには、そのガラス転移点が50°C以上であることが望ましい。

【0019】上記ビニル系共重合体における高分子量重合体成分の酸価は、10KOHmg/g以上であること

が必要である。高分子量重合体成分の酸価が小さくなると、ビニル系共重合体中に含有されている酸成分の凝集力が弱くなつて十分な定着性及び耐ブロッキング性が得られない場合がある。また、酸価において上限の数値は限定されるものではないが、酸成分による凝集力が強過ぎて粘度が高くなつたり、溶剤溶解性が極度に悪化する場合もあるため、150KOHmg/g以下が好ましく用いられる。

【0020】本発明における樹脂(A)に使用されるビニル系共重合体において、高分子量重合体成分の酸価は、低分子量重合体成分の酸価よりも大きくなる必要がある。低分子量重合体成分の酸価が高分子量重合体成分の酸価以上であると、高分子量重合体成分の酸価が10KOHmg/g以上であり、且つ、低分子量重合体成分の酸価がそれよりも大きくなることにより、ビニル系共重合体全体としての酸価が非常に高くなつて耐ブロッキング性が低下したり、低分子量重合体成分及び高分子量重合体成分ともに酸成分による凝集力が強くなつて定着性が低下することがある。

【0021】なお、高分子量重合体の酸価を高くすることにより、樹脂(B)中のグリシル基又は $\beta$ -メチルグリシル基との架橋反応が優先的に起こり、より優れた耐オフセット性を得ることが可能となる。

【0022】本発明における樹脂(A)には、該樹脂(A)の酸価を上げるために、酸基を有するビニル系单量体が含有される。該酸基としては、例えば、カルボン酸基、スルホン酸基、スルフィン酸基、ホスホン酸基、ホウ酸基等が挙げられ、中でも、酸の強度及び共重合の容易性からカルボン酸基が好ましく用いられる。

【0023】カルボン酸基を有するビニル系单量体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、 $\alpha$ -エチルアクリル酸、クロトン酸等の(メタ)アクリル酸及びその $\alpha$ 又は $\beta$ -アルキル誘導体；フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸等の不飽和ジカルボン酸；コハク酸モノアクリロイルオキシエチルエステル、コハク酸モノメタクリロイルオキシエチルエステル、フタル酸モノアクリロイルオキシエチルエステル、フタル酸モノメタクリロイルオキシエチルエステル等の不飽和ジカルボン酸モノエステル誘導体等が挙げられ、これらの中でも、アクリル酸、メタクリル酸、コハク酸モノアクリロイルオキシエチルエステル、コハク酸モノメタクリロイルオキシエチルエステルが好ましく用いられる。

【0024】上記樹脂(A)におけるビニル系共重合体の製造方法としては、例えば、懸濁重合、乳化重合、溶液重合、塊重合等が利用される。低分子量重合体成分と高分子量重合体成分は、熱溶融ブレンドされてもかまわないが、より均一に分散させるためには、溶剤中に分散された上で脱溶剤されるのが好ましく、より好ましくは、高分子量重合体成分の存在下で低分子量重合体成分を重合させる方法が挙げられる。なお、樹脂(A)の重

量平均分子量は、50,000～500,000の範囲が好ましい。

【0025】また、本発明においては、必要に応じて樹脂(A)中の酸基と反応する多価金属化合物が含有されてもよく、該多価金属化合物中の金属としては、例えば、Cu、Ag、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Cd、Al、Ti、Ge、Sn、V、Cr、Mo、Mn、Fe、Co、Ni、等が挙げられる。これらの中でも、アルカリ土類金属及び亜鉛族金属が好ましく、特に、Mg及びZnが好ましい。

【0026】上記多価金属化合物としては、例えば、フッ化物、塩化物、塩素酸塩、臭化物、ヨウ化物、酸化物、水酸化物、硫化物、亜硫酸塩、硫酸塩、セレン化合物、テルル化合物、窒化物、硝酸塩、リン化合物、ホスフィン酸塩、リン酸塩、炭酸塩、オルトケイ酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、メチル化合物、エチル化合物、等の低級アルキル金属化合物、などが挙げられる。これらの中でも、酢酸塩及び酸化物が好ましい。

【0027】上記多価金属化合物は、酸基を有するビニル系单量体1モルに対し0.1～1モル含有されるのが好ましい。また、反応温度は、一般に100～200°Cが好ましい。

【0028】上記ビニル系共重合体に上記多価金属化合物を反応させる方法としては、例えば、ビニル系共重合体を溶液重合させた後、必要に応じて有機溶剤中に分散させた多価金属化合物を系内に投入し、適当な温度で反応を行う方法、ビニル系共重合体の重合反応を開始する前に多価金属化合物を有機溶剤と共に系内に分散させておく方法、ビニル系共重合体を溶液重合させた後溶剤を留去して得られたものに多価金属化合物を混合し、ローラルミル、ニーダー、押出し機を用いて適当な温度で溶融混練する方法、等が挙げられる。

【0029】本発明において、樹脂(B)に用いられるグリシジル基又はβ-メチルグリシジル基を有するビニル系单量体としては、例えば、アクリル酸グリシジル、アクリル酸β-メチルグリシジル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸β-メチルグリシジル、アリルグリシジルエーテル等が挙げられる。

【0030】また、上記グリシジル基又はβ-メチルグリシジル基を有するビニル系单量体と共に重合させる、該ビニル系单量体以外のビニル系单量体としては、例えば、前記樹脂(A)に用いられるスチレン系单量体、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル系单量体、その他酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、塩化ビニル、エチレン、プロピレン等が挙げられる。これ等の中でも、スチレン系单量体とアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル系单量体との両方が用いられるのが好ましい。

【0031】樹脂(B)において、グリシジル基又はβ-メチルグリシジル基を有するビニル系单量体と該ビニル系单量体以外のビニル系单量体との共重合体の合成法

としては、例えば、懸濁重合、乳化重合、溶液重合、塊状重合等が利用できる。この場合、グリシジル基又はβ-メチルグリシジル基を有するビニル系单量体成分の含有率が少なくとも5重量%以上となるように共重合されるのが好ましい。グリシジル基又はβ-メチルグリシジル基を有するビニル系单量体成分の含有率が5重量%よりも少なくなると、樹脂(A)との反応が不十分となつて、トナーの耐オフセット性の改善効果が発現し難くなることがある。

【0032】上記樹脂(B)の重量平均分子量は、10,000～500,000の範囲が好ましい。また、樹脂(B)において、耐ブロッキング性を高めるためには、そのガラス転移点が40°C以上であることが好ましい。

【0033】本発明のトナー用樹脂組成物は、上記樹脂(A)と樹脂(B)とを主要樹脂成分とし、樹脂(A)中の酸基を有するビニル系单量体及び樹脂(B)中のグリシジル基又はβ-メチルグリシジル基を有するビニル系单量体のうち少なくとも一方はそれぞれの樹脂中でブロック共重合している必要がある。ブロック共重合することにより、ランダム共重合の場合と比べて樹脂(A)と樹脂(B)との反応が起こり易くなり、反応率をより高めることが可能となって、より優れた耐オフセット性が得られる。

【0034】上記ブロック共重合体の合成方法としては、例えば、2種以上の樹脂を反応させてブロック共重合体を合成する方法、分解温度を2つ以上有する2段階分解型重合開始剤を用いることによりブロック共重合体を合成する方法等が挙げられ、合成の簡便さより2段階分解型重合開始剤を用いる合成方法が好ましい。

【0035】上記2段階分解型重合開始剤としては、例えば、1,1-ビス(ヒーブチルパーオキシ)シクロヘキサン、ポリ(ヘキサメチレンゾビスシアノベンタン酸エステル)、テトラエチルチウラウムジスルフィド、ポリ(2,5-ジメチルヘキサン-2,5)-(シクロヘキサン-1,4-ジバーカルボキシレート)、ポリアゼロイルパーオキサイド、ポリ2,5-ジメチル-2,5-ジバーアゼレート等が挙げられる。

【0036】本発明においては、上記樹脂(A)と樹脂(B)とを混合又は混練することにより、トナー用樹脂組成物とされる。樹脂(A)と樹脂(B)との配合比は、樹脂(B)が少なくなると樹脂(A)との反応が不十分でトナーの耐オフセット性の改善効果が発現しないことがあり、樹脂(B)が多くなるとトナーの定着性が低下したり、樹脂(A)の定着性や耐オフセット性が損なわれることがあるため樹脂(A)100重量部に対し樹脂(B)が1～50重量部の範囲が好ましい。

【0037】樹脂(A)と樹脂(B)とを混合又は混練する方法としては、例えば、樹脂(A)と樹脂(B)とを微粉砕し、これをリボンブレンダー、ヘンセルミキサ

一等で混合する方法、樹脂(A)と樹脂(B)とをロールミル、ニーダー、押出し機等を用いて、例えば100～200℃の温度で溶融混練し、冷却して微粉碎する方法、樹脂(A)と樹脂(B)とを有機溶剤に溶解して混合した後、溶剤を留去して微粉化する方法、等が挙げられる。

【0038】本発明のトナー用樹脂組成物においては、本発明の目的が達成され得る範囲内で、酢酸ビニル、塩化ビニル、エチレン、等が前記ビニル系共重合体中に共重合されていてもよく、これらの単量体の重合体がブレンドされていてもよい。また、ポリエステル樹脂やエポキシ樹脂等が混合されていてもよく、更に、脂肪族アミド、ビス脂肪族アミド、金属石鹼、パラフィン等が混合されていてもよい。

【0039】更に、本発明の目的が達成され得る範囲内で、帶電制御剤として、例えば、ニグロシン、スピロンブラック(保土谷化学社製)等の染料やその他フタロシアニン系の顔料が添加されてもよい。また、離型剤として、例えば、低分子量ポリエチレンやポリプロピレンワックス等が添加されてもよいし、流動性を高めるために疎水性シリカ等が添加されてもよい。なお、着色剤としては、例えば、カーボンブラック、クロムイエロー、アニリンブルー等が用いられる。

【0040】本発明の請求項2記載のトナーは、上記トナー用樹脂組成物が用いられたことを特徴とし、上記トナー用樹脂組成物に、前述したカーボンブラック等の着色剤やその他の添加剤が含有されてなる微粉末に、鉄粉やガラスピース等のキャリアーが混合されて構成される。

【0041】本発明のトナー用樹脂組成物を用いて、トナーを製造するには、上記樹脂(A)と樹脂(B)との微粉碎物に、カーボンブラック等の着色剤その他必要に応じて従来公知のトナー添加剤を、リボンブレンダー、ヘンセルミキサー等で混合するか、或いは樹脂(A)と樹脂(B)とに、カーボンブラック等の着色剤を混合し、これをロールミル、ニーダー、押出し機等を用いて、例えば100～200℃の温度で溶融混練し、冷却して微粉碎する。

【0042】上記溶融混練の際、混練温度、混練時間、混練スクリューの種類等の変更により、樹脂(A)と樹脂(B)との反応度合を容易に調整することが可能であり、目的に合わせた物性を有するトナーが得られる。

【0043】

【作用】本発明のトナー用樹脂組成物は、分子量分布において、極大値が $3 \times 10^3$ ～ $5 \times 10^4$ の範囲にある低分子量重合体成分と、極大値が $3 \times 10^5$ ～ $5 \times 10^6$ の範囲にある高分子量重合体成分とを少なくとも含有するビニル系重合体である樹脂(A)を含有しているので、従来のトナーと同様に良好な耐オフセット性、定着性及び耐ブロッキング性が得られる。

【0044】また、上記高分子量重合体の酸価が10KOHmg/g以上であり、酸基による凝集力が強くなり、常温下ではその凝集力が働き、高温下では熱により凝集が解離している為と推測されるが、常温下ではガラス転移点が高く、高温下では低軟化点化し、耐ブロッキング性と定着性のバランスが非常に良好なものとなる。

【0045】更に、上記高分子量重合体の酸価を低分子量重合体の酸価よりも大きくすることにより、酸基による凝集力の影響を高分子量重合体の方に強く働き、本来粘度が高く定着性を阻害していた高分子量重合体を定着性に寄与させることができる。

【0046】更に、本発明においては、構成成分として、グリシジル基又は $\beta$ -メチルグリシジル基を有するビニル系単量体とその他のビニル系単量体との共重合体である樹脂(B)を含有しており、この樹脂(B)のグリシジル基又は $\beta$ -メチルグリシジル基は、上記樹脂(A)の酸基と加熱時に架橋反応を起こす。

【0047】また、酸基を有するビニル系単量体及びグリシジル基又は $\beta$ -メチルグリシジル基を有するビニル系単量体のうちの少なくとも一方は樹脂中にブロック共重合しているため、架橋反応が容易に起こり易く、また、より反応率を高く進めることができとなり、より優れた耐オフセット性を得ることができる。

【0048】それゆえ、トナーの製造過程でその架橋反応の度合の調整が可能となり、トナーの目的に合わせたトナー物性を操作することができ、従来のトナーに比べて耐ブロッキング性及び耐オフセット性に優れ、広い定着温度範囲を有するトナーが得られる。

【0049】

【実施例】以下、本発明の非限定的な実施例及び比較例を挙げることにより、本発明を更に詳細に説明する。なお、「部」と示すのは、「重量部」を意味する。

【0050】樹脂(A)の製造例1

ステレン65部、アクリル酸n-ブチル23部、メタクリル酸12部を重合して得られた分子量極大値が85万、酸価が7.5KOHmg/gである重合体30部とトルエン100部とをフラスコ内に投入して溶解した。このフラスコ内を窒素ガスで置換した後、トルエンの還流が起きた状態で攪拌しながら、ステレン70部、メタクリル酸メチル10部、アクリル酸n-ブチル20部及びベンゾイルパーオキサイド(重合開始剤)5部の混合溶液を3時間かけて滴下して溶液重合を行った。

【0051】滴下終了後、トルエンの還流下で攪拌しながら3時間熟成を行った。その後、フラスコ内の温度を180℃まで徐々に上げながら、減圧下にトルエンを脱溶剤して樹脂を得た。この樹脂を冷却し、粉碎することにより樹脂(A-1)を製造した。得られた樹脂(A-1)をゲルバー・ミエーションクロマトグラフィー(GPC)によって測定した分子量分布の極大値は、1万と85万で重量平均分子量は15万であり、ガラス転移点

は、62.3°Cであった。また、別途、低分子量重合体のみを重合し、その酸価を測定したところ、0KOHmg/gであった。

【0052】なお、GPCの測定条件は、カラム温度：40°C、溶媒：テトラヒドロフラン、流速：1mm/分、試料濃度：0.2%、試料の量：100μl、カラム：KF-80Mを2本及びKF-802.5（いずれもShodex社製）であり、ガラス転移点は、示差熱天秤（DSC）によるピークの変曲点を表す。

【0053】また、酸価の測定方法としては、試料2.0gを精秤してメチルエチルケトン30mlにより溶解し、得られた溶液を1%フェノールフタレイン溶液を指示薬として、1/50N水酸化カリウム/イソプロピルアルコール溶液（KOH/IPA溶液）で滴定を行い、以下の計算式にて算出した。

【0054】《酸価計算式》

$$\text{酸価}(\text{KOHmg/g}) = \{ (1/50) \times F \times 56.11 \times (A - B) \} / M$$

F：1/50N KOH/IPA溶液の力価

A：溶液の滴定に要したKOH/IPA溶液量

B：空試験（メチルケトンのみ）の滴定に要したKOH/IPA溶液量

M：試料重量

【0055】樹脂（A）の製造例2

スチレン74部、メタクリル酸メチル10部、アクリル酸2-エチルヘキシル15部、アクリル酸1部を重合して得られた分子量極大値が25,000、酸価が4KOHmg/gの低分子量重合体100部と、スチレン62部、メタクリル酸メチル20部、アクリル酸2-エチルヘキシル15部に対しアクリル酸3部をブロック重合して得られた分子量極大値が41万、酸価が14KOHmg/gの高分子量重合体60部と酸化亜鉛0.5部と、トルエン200部とをフラスコ内に投入して溶解した。

【0056】このフラスコ内を窒素ガスで置換した後、トルエンの沸点まで加熱した。トルエンの還流が起きた状態で3時間攪拌し、その後、フラスコ内の温度を180°Cまで徐々に上げながら、減圧下にトルエンを脱溶剤して樹脂を得た。得られた樹脂を冷却し、粉碎することにより樹脂（A-2）を製造した。

により樹脂（A-2）を製造した。

【0057】樹脂（A-2）を用いてGPCにより測定した分子量分布の極大値は、2.5万と41万で重量平均分子量は21万であり、ガラス転移点は、65.8°Cと103.7°Cであった。スチレン-（メタ）アクリル酸エステル共重合体のガラス転移点（65.8°C）とアクリル酸のガラス転移点（103.7°C）の両方が現れていることよりアクリル酸部分がブロック共重合していることが確認された。

【0058】樹脂（A）の製造例3

スチレン55部、アクリル酸n-ブチル30部に対しアクリル酸15部をブロック重合して得られた分子量極大値が200万、酸価が96KOHmg/gである重合体15部とトルエン100部とをフラスコ内に投入して溶解した。このフラスコ内を窒素ガスで置換した後、トルエンの沸点まで加熱した。トルエンの還流が起きた状態で攪拌しながら、スチレン85部、アクリル酸n-ブチル15部及びベンゾイルパーオキサイド（重合開始剤）10部の混合溶液を3時間かけて滴下し溶液重合を行った。

【0059】滴下終了後、トルエンの還流下で攪拌しながら3時間熟成した。その後、フラスコ内の温度を180°Cまで徐々に上げながら、減圧下にトルエンを脱溶剤して樹脂を得た。得られた樹脂を冷却し、粉碎することにより樹脂（A-3）を製造した。

【0060】樹脂（A-3）を用いてGPCにより測定された分子量分布の極大値は、4,000と200万で重量平均分子量は15万であり、ガラス転移点は、59.1°Cと98.7°Cであった。スチレン-アクリル酸エステル共重合体のガラス転移点（59.1°C）とアクリル酸のガラス転移点（98.7°C）の両方が現れていることよりアクリル酸部分がブロック共重合していることが確認された。また、別途、低分子量重合体のみを重合し、その酸価を測定したところ、0KOHmg/gであった。

【0061】上記で得られた樹脂（A-1）～樹脂（A-3）について表1に示した。

【0062】

【表1】

	分子量分布に対する極大値		酸価 (KOHmg/g)	
	低分子量重合体成分	高分子量重合体成分	低分子量重合体成分	高分子量重合体成分
A-1	1万	85万	0	75
A-2	2.5万	41万	4	14
A-3	4000	200万	0	96

【0063】樹脂（B）の製造例1

トルエン100部をフラスコ内に投入し、このフラスコ内を窒素ガスで置換した後、トルエンを90°Cに保った状態で攪拌しながら、スチレン52部、アクリル酸n-

ブチル8部及び1,1-ビス（t-ブチルパーオキシ）シクロヘキサン（2段階分解型重合開始剤）2.5部の混合溶液を2時間かけて滴下を行った。その後、系内の温度をトルエンの還流温度まで上げ、メタクリル酸グリ

シジル40部を1時間かけて滴下し、2段階溶液重合を行った。

【0064】滴下終了後、トルエンの還流下で攪拌しながら3時間熟成を行った。その後、フラスコ内の温度を180°Cまで徐々に上げながら、減圧下にトルエンを脱溶剤して樹脂を得た。この樹脂を冷却し、粉碎することにより樹脂(B-1)を製造した。

【0065】樹脂(B-1)を用いてGPCにより測定された分子量分布の極大値は21,000で重量平均分子量は28,000であり、ガラス転移点は、42.3°Cと55.3°Cであった。スチレンーアクリル酸n-ブチル共重合体のガラス転移点(55.3°C)とメタクリル酸グリシジルのガラス転移点(42.3°C)の両方が現れていることよりメタクリル酸グリシジル部分がブロック共重合していることが確認された。

【0066】樹脂(B)の製造例2

スチレン60部、メタクリル酸メチル15部、アクリル酸n-ブチル25部を重合して得られた分子量極大値が60万である重合体10部とトルエン100部とをフラスコ内に投入して溶解した。このフラスコ内を窒素ガスで置換した後、トルエンの沸点まで加熱した。トルエンの還流が起きた状態で攪拌しながら、スチレン40部、アクリル酸グリシジル60部及びベンゾイルパーオキサイド(重合開始剤)5部の混合溶液を3時間かけて滴下し溶液重合を行った。

【0067】滴下終了後、トルエンの還流下で攪拌しながら3時間熟成した。その後、フラスコ内の温度を180°Cまで徐々に上げながら、減圧下にトルエンを脱溶剤して樹脂を得た。この樹脂を冷却し、粉碎することにより樹脂(B-2)を製造した。

【0068】樹脂(B-2)を用いてGPCにより測定した分子量分布の極大値は、9,000と60万で重量平均分子量は14万であり、ガラス転移点は、52.2°Cであった。

【0069】樹脂(B)の製造例3

トルエン100部をフラスコ内に投入し、このフラスコ内を窒素ガスで置換した後、トルエンの還流が起きた状態で攪拌しながら、スチレン77部、アクリル酸n-ブチル15部及びポリアゼロイルパーオキサイド(2段階分解型重合開始剤)3.5部の混合溶液を2時間かけて滴下を行った。その後、系内の温度をトルエンの還流温度まで上げ、メタクリル酸グリシジル8部を1時間かけて滴下し、2段階溶液重合を行った。

【0070】滴下終了後、トルエンの還流下で攪拌しながら3時間熟成を行った。その後、フラスコ内の温度を180°Cまで徐々に上げながら、減圧下にトルエンを脱溶剤して樹脂を得た。この樹脂を冷却し、粉碎することにより樹脂(B-3)を製造した。

【0071】樹脂(B-3)を用いてGPCにより測定した分子量分布の極大値は12,000で重量平均分子

量は17,000であり、ガラス転移点は、41.7°Cと54.1°Cであった。スチレンーアクリル酸n-ブチル共重合体のガラス転移点(54.1°C)とメタクリル酸グリシジルのガラス転移点(41.7°C)の両方が現れていることよりメタクリル酸グリシジル部分がブロック共重合していることが確認された。

【0072】実施例1

樹脂(A-1)75部と樹脂(B-1)25部とカーボンブラック(三菱化学社製: MA-100)4部とを加え、170°Cで10分間ロール混練し冷却後、粗粉碎し、更にジェットミルで微粉碎して、13~15μmの平均粒径を持ったトナーを作製した。このトナー10gを100mlのサンプルびんに取り、50°Cの恒温槽中に16時間放置した後、粒子の合着の有無によって耐ブロッキング性を評価した。その結果、耐ブロッキング性は良好であった。

【0073】このトナーを用いた微粉末現像剤を、電子写真複写機(U-Bi x 2500:コニカ社製)の改造機に装着して定着温度範囲を測定した。その定着温度範囲は、定着用の加熱ローラーの設定温度を変えて、オフセットを発生させずに良好に定着する設定温度で示した。その結果、定着温度範囲は、160~235°Cで広い温度範囲で良好な定着が可能であった。

【0074】実施例2

樹脂(A-2)95部と樹脂(B-2)5部とを用いたこと以外は、実施例1と同様にトナー及び微粉末現像剤を作成し、評価を行った。その結果、耐ブロッキング性は良好であり、定着温度範囲は160~235°Cで広い温度範囲で良好な定着が可能であった。

【0075】実施例3

樹脂(A-3)60部と樹脂(B-3)40部とを用いたこと以外は、実施例1と同様にトナー及び微粉末現像剤を作成し、評価を行った。その結果、耐ブロッキング性は良好であり、定着温度範囲は160~235°Cで広い温度範囲で良好な定着が可能であった。

【0076】実施例4

ロール混練条件を180°Cで20分間に変更したこと以外は、実施例1と同様にトナー及び微粉末現像剤を作成し、評価を行った。その結果、耐ブロッキング性は良好であり、定着温度範囲は170~240°Cで広い温度範囲で良好な定着が可能であった。

【0077】比較例1

樹脂(A-1)100部のみを用いたこと以外は、実施例1と同様にトナー及び微粉末現像剤を作成し、評価を行った。その結果、耐ブロッキング性は実施例1と同様に良好ではあるが、定着温度範囲が160~220°Cと狭く、実施例1に比べ高温オフセット性が弱く、広い定着温度範囲を得ることはできなかった。

【0078】比較例2

樹脂(B-2)100部のみを用いたこと以外は、実施

例1と同様にトナー及び微粉末現像剤を作成し、評価を行った。その結果、耐ブロッキング性は実施例2と同様に良好ではあるが、定着温度範囲が150～190°Cと狭く、実施例2に比べ定着開始温度は低いものの高温オフセッティング性が弱く、広い定着温度範囲を得ることはできなかった。

【0079】比較例3

樹脂(A-2)においてアクリル酸のブロック共重合体をランダム共重合体に変更したこと以外は、実施例2と

同様にトナー及び微粉末現像剤を作成し、評価を行った。その結果、耐ブロッキング性は実施例2と同様に良好ではあり、定着温度範囲が160～230°Cと比較的良好なもの、実施例2に比べ高温オフセッティング性が弱く、広い定着温度範囲を得ることはできなかった。

【0080】上記実施例及び比較例の評価結果を表2に示す。

【0081】

【表2】

		定着温度範囲 (°C)	耐ブロッキング性
実 施 例	1	160～235°C	良 好
	2	160～235°C	良 好
	3	160～235°C	良 好
	4	170～240°C	良 好
比較 例	1	160～220°C	良 好
	2	150～190°C	良 好
	3	160～230°C	良 好

【0082】

【発明の効果】上述の通り、本発明のトナー用樹脂組成物及びトナーは、低分子量重合体成分と高分子量重合体成分とから構成されており、広い定着温度範囲での定着が可能である。また、高分子量体の酸価が10KOHmg/g以上とされることにより、耐ブロッキング性と定着性のバランスが良好となり、更に、高分子量重合体の酸価が低分子量重合体の酸価よりも高くされることにより、定着温度範囲を更に広くすることが可能となった。

【0083】更に、樹脂(A)中の酸基を含有するビニル系単量体及びグリシジル基又はβ-メチルグリシジル

基を含有するビニル系単量体のうちの少なくとも一方が樹脂中でブロック共重合しているため、樹脂(A)と樹脂(B)との架橋反応が起こりやすく、分子量分布の高分子量域が広くなり、それにより耐オフセッティング性が良好となる。

【0084】また、トナー化の混練条件の調整により樹脂(A)と樹脂(B)との反応性の制御が可能となり目的に合わせたトナー物性とすることができます。従って、本発明のトナー用樹脂組成物及びトナーは、低速から高速に至る加熱ローラー定着方式の電子写真複写機に好適に使用され得る。